

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145971

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08F291/00

(21)Application number : 2000-384493

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

(22)Date of filing : 13.11.2000

(72)Inventor : TSUJII TAKANOBU
FUKUDA TAKESHI
YAMAMOTO SHINPEI

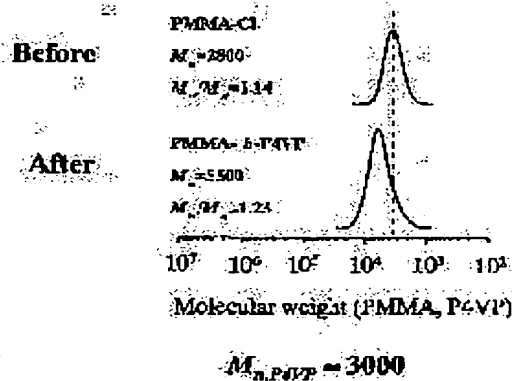
(54) NANO STRUCTURAL FUNCTIONAL MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise two- and three-dimensional structural functions of a surface grafted polymer to a higher level.

SOLUTION: This nano structure functional material is obtained by converting a chemical composition of a graft polymer chain constituting a graft polymer layer arranged on the substrate surface by graft polymerization in the film thickness direction into a multilayered structure with a copolymer with a monomer or an oligomer of a different kind.

GPC curves (DMF eluent)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145971

(P2002-145971A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 F 291/00

識別記号

F I

C 0 8 F 291/00

テマコード* (参考)

4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 書面 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-384493(P2000-384493)

(22) 出願日 平成12年11月13日 (2000.11.13)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年5月12日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 49巻
第1号」に発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 辻井 敬亘

京都府宇治市広野町尖山12の5

(72) 発明者 福田 猛

京都府宇治市羽戸山3-1-251

(72) 発明者 山本 真平

大阪府枚方市西船橋1-14-7

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造機能体

(57) 【要約】

【課題】 表面グラフトポリマー構造体の二次元、三次元の構造機能をより高度化する。

【解決手段】 グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖が別種のモノマーまたはオリゴマーとの共重合体により膜厚方向に化学組成が多層構造化されているナノ構造機能体とする。

GPC curves (DMF eluent)

Before

PMMA-Cl

$M_n=2800$

$M_w/M_n=1.14$

After

PMMA-*b*-P4VP

$M_n=5500$

$M_w/M_n=1.23$

10⁷ 10⁶ 10⁵ 10⁴ 10³ 10²

Molecular weight (PMMA, P4VP)

$M_{n,P4VP} = 3000$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖が別種のモノマーまたはオリゴマーとの共重合により膜厚方向に化学組成が多層構造化されていることを特徴とするナノ構造機能体。

【請求項2】 化学組成が傾斜構造化されていることを特徴とする請求項1のナノ構造機能体。

【請求項3】 グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層において、これを構成するグラフトポリマー鎖の重合開始部が、膜面方向で所定のパターンで不活性化されていることを特徴とする請求項1または2のナノ構造機能体。

【請求項4】 不活性されるグラフトポリマー鎖は、あらかじめ膜厚方向で異なるグラフト密度となるような膜面方向パターンを有していることを特徴とする請求項3のナノ構造機能体。

【請求項5】 グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖がその側鎖の反応性基の改変または化学修飾により機能団が導入されていることを特徴とするナノ構造機能体。

【請求項6】 基体表面に配設された分子の重合開始部が、膜面方向で所定パターンで不活性化された後に、不活性化されていない重合開始部がグラフト重合されてグラフトポリマー層が所定のパターンで配設されていることを特徴とするナノ構造機能体。

【請求項7】 グラフト重合は、膜厚方向で異なるグラフト密度となるように膜面方向パターンとして制御されていることを特徴とする請求項6のナノ構造機能体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、ナノ構造機能体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、外部刺激応答性複合粒子や多機能センサー等として有用な、表面ポリマー膜がナノスケールで制御された、新しいナノ構造機能体に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明の課題】物質の機能発現において表面・界面の果たす役割は極めて大きく、その精密な構造制御が高機能化に結びつくことは論をまたない。たとえば、高効率、高選択性を有する生体系では、膜中・膜表面で機能団が効果的に3次元空間に配列・配向した巧緻な膜構造がその機能を発現させており、これを模倣すべく様々な試みが行われている。しかしながら、人口膜においては未だ十分な構造制御をなし得ていないのが現状である。無機や金属材料表面とは異なり、高分子膜などの有機材料の表面は数nmから数百nmにわたる幅広い界面層を形成する。このため、膜面方向のみならず、膜厚方向のナノスケールでの構造制御が高機能発現には不可欠である。

【0003】たとえば、表面グラフト重合は、nmから μm オーダーのグラフト層を形成させることが可能であり、また、重合するモノマーの種類を変えることにより多様な表面特性を付与できることから広く行われている表面改質法の一つである。特に、材料表面に導入された重合開始基を用いる場合、高い密度でのグラフト化が期待できる。しかしながら、この表面グラフト重合においては、従来では、表面特性と深く関わるグラフト鎖の分子量、分子量分布およびグラフト密度（グラフト鎖の表面密度）を制御することは困難であった。

【0004】このような状態において、この出願の発明者らは、リビングラジカル重合の簡便性と原理的単純性に表面グラフト重合への応用の可能性をいち早く見出し、表面開始によるリビング・グラフト重合の検討に着手した。リビングラジカル重合は、ラジカル重合によって分子量分布が狭く構造の明確な高分子を簡便に合成しうるとして近年世界的に注目されている重合法で、適用可能なモノマー種が広範であることや操作が簡便であることなど、他のリビング重合系にはない利点を有しているからである。そして、この重合法の適応により発明者らは、鎖長および鎖長分布の制御された高分子鎖を従来になく高い密度でグラフトすることに成功し、更に、隣接グラフト鎖間の立体反発によりグラフト鎖はほぼ伸びきった形態をとり、文字通りのポリマーブラシを形成することを明らかにした。その結果、この方法は、異方性の高い均一性に優れた超薄膜を作成しうる新しい表面修飾法として期待される。

【0005】以上のような知見はこれまでに知られていない画期的なものであって、ナノ高分子構造の新しい技術の展開を可能とするものであるが、発明者らにとっては、この技術をベースとして、さらに二次元的（膜面方向）にも三次元的（膜厚方向）にも構造がナノスケールで制御され、熱的にも力学的にも安定で均一性に優れた超薄膜を形成可能とし、それによって、たとえば外部刺激応答性の複合粒子や複合素子、多機能センサー等として応用を可能としていくことが課題であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖が別種のモノマーまたはオリゴマーとの共重合により膜厚方向に化学組成が多層構造化されていることを特徴とするナノ構造機能体を提供し、第2には、化学組成が傾斜構造化されていることを特徴とするナノ構造機能体を提供する。また、第3には、上記の発明において、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層において、これを構成するグラフトポリマー鎖の重合開始部が、膜面方向で所定のパターンで不活性化されていることを特徴とするナノ構造機能体を提供し、第4には、不活性されるグラフトポリマー

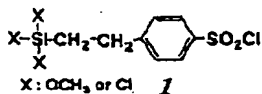
鎖は、あらかじめ膜厚方向で異なるグラフト密度となるような膜面方向パターンを有していることを特徴とするナノ構造機能体を提供する。

【0007】そして、この出願の発明は、第5には、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖がその側鎖の反応性基の改変または化学修飾により機能団が導入されていることを特徴とするナノ構造機能体を提供する。

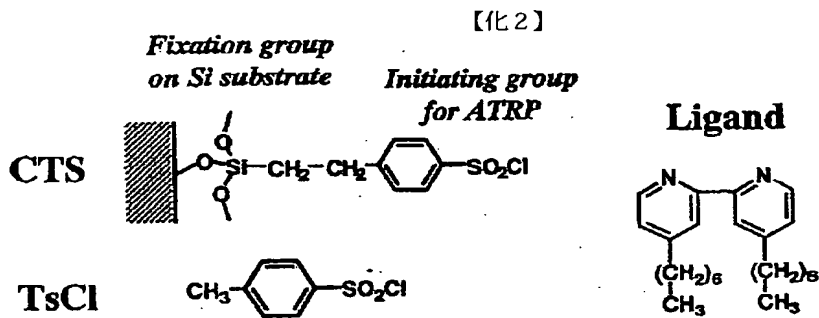
【0008】さらにこの出願の発明は、第6には、基体表面に配設された分子の重合開始部が、膜面方向で所定パターンで不活性化された後に、不活性化されていない重合開始部がグラフト重合されてグラフトポリマー層が所定のパターンで配設されていることを特徴とするナノ構造機能体を提供し、第7には、グラフト重合は、膜厚方向で異なるグラフト密度となるように膜面方向パターンとして制御されていることを特徴とするナノ構造機能体を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。



【0012】



【0013】次いで、この基体表面を溶媒中において、たとえば、TsCl等の存在下に、ハロゲン化銅(Cu⁺X/リガンド(L)錯体を用いてメタクリル酸メチル(MMA)あるいはスチレン(St)等の原子移動ラジカル重合(ATRP)させる。ATRP法はリビングラジカル重合法の一つであり、高分子末端ハロゲン(P-X)をCu⁺X/L錯体が引き抜くことにより可逆的に生成する成長ラジカル(P)にモノマーが付加して進行し、十分な頻度での可逆的活性化・不活性化により分子量分布が規制される。

【0014】ここで、フリーな(固定されていない)TsCl等の重合開始剤を加えることがグラフト重合を精密に制御する上で重要である。

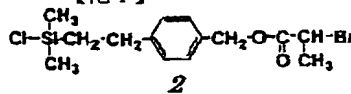
【0015】フリー開始剤存在下、シリコン基板やシリカ微粒子等の表面に固定化した開始剤1によりMMAの

【0010】この出願の第1ないし第5の発明のいずれにおいても、グラフト重合により基体表面にグラフトポリマー層を配設したナノ構造体が前提とされている。このナノ構造体については、発明者らが技術的に確立した、リビングラジカル重合による表面グラフト重合法が採用される。この方法によって、長さおよび長さ分布の規制された高分子鎖を従来にない高い表面密度で基体表面に成長されることが可能とされ、その高いグラフト密度のため、溶媒で膨潤させることで伸び切り鎖長にも匹敵する膜厚を与え、真の意味での“ポリマーブラシ”状態がはじめて実現されている。鎖長および鎖長分布の制御と、グラフト密度の制御について例示的に説明すると以下のとおりである。

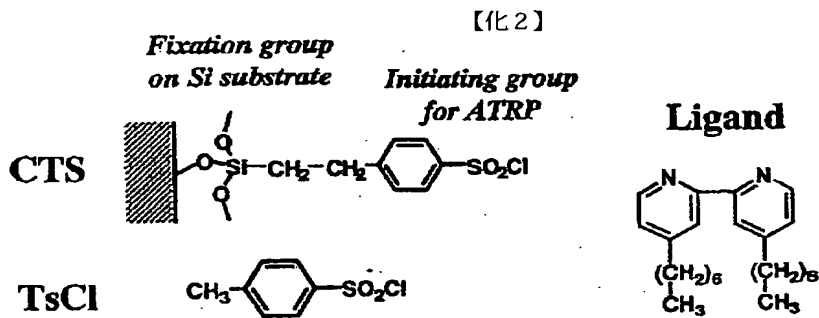
<鎖長および鎖長分布の制御>次式の開始剤1あるいは2をLangmuir-Blodgett(LB)法あるいは化学吸着法によりたとえばシリコン基板やシリカ微粒子(平均粒径約12nm)等の表面に固定化し、たとえば下記のCTS部分構造を持つ基体表面を形成する。

【0011】

【化1】



【化2】



グラフト重合を行った場合、フリーポリマーの数平均分子量M_nは、狭い分子量分布を保ったまま、重合率に比例して増大する。図1は、エリブソメトリー法および赤外吸収分光法により定量したグラフト量とフリーポリマーのM_nの関係を示したものであるが、シリコン基板表面でもシリカ微粒子表面でも、また、フリー開始剤濃度によりグラフト重合速度を変えても(図中●および▲)、グラフト量はM_nに比例して増大する。これは、活性化頻度がグラフト鎖末端とフリーポリマー末端で同等であり、両者がほぼ等しい分子量を有することを示唆している。これを直接確認するため、シリカ微粒子のHF加水分解処理によりグラフト鎖を切り出し、その分子量および分子量分布を測定してみると、図2に示すように、グラフト鎖は狭い分子量分布(M_w/M_n < 1.3)を有しているとともに、そのM_nはフリーポリマー

の値にほぼ等しく、期待されたようにフリーポリマーがグラフト鎖の良い指標となることが明らかとなる。従って、図1における横軸はグラフト鎖の M_n と読み替えることができる。すなわち、グラフト量はグラフト鎖の M_n に比例して増大すると結論できる。これは、グラフト密度を一定に保持しつつグラフト重合が進行していること、すなわち、グラフト重合が規制されリビング的に進行していることを意味する。図1の直線の傾きにより、グラフト密度はおおよそ 0.4 chain/nm^2 と見積もられる。この値は、グラフト鎖1本あたりの専有面積に換算するとモノマー断面面積の約3倍にすぎないという極めて高いグラフト密度である。表面開始による従来のラジカル重合では、一旦生成したラジカルは不可逆停止するまで成長し順次グラフト鎖を生成するため、先に成長したグラフト鎖の立体障害のためその近傍へのグラフト化を妨げられる。これに対して、本系では重合がリビング的に進行、すなわち、すべてのグラフト鎖がほぼ均等に成長するため、隣接グラフト鎖間の立体障害が軽減されたことも、高いグラフト密度が得られた要因と考えられる。

＜グラフト密度の制御＞上記のようにリビングラジカル重合により高密度グラフト化が実現されるが、このグラフト密度の制御、たとえば低密度化も可能とされる。

【0016】たとえば重合開始基の光分解性として考慮することができる。実際、たとえば、上記の開始剤1を固定化した基板に紫外線照射を施し、高感度反射赤外分光法により開始基の表面密度(σ_i)を定量し、次いで、この基板上でMMAのグラフト重合を行い、グラフト量よりグラフト密度(σ)を見積もつてみると、図3の σ_i および σ の照射量(時間)依存性を示した図からは、照射量の増大とともに σ_i は単調に減少するのに対して、 σ は最初おおよそ一定であり σ_i が σ にほぼ等しくなった後減少し始めることがわかる。すなわち、 σ には敷居値が存在し、それ以上に大きくはなり得ないことを示している。未照射サンプルでは、すべての開始基からPMMAが成長すると仮定すると、その密度はPMMAのバルク密度よりもはるかに大きな値となってしまう。 σ の敷居値は、隣接グラフト鎖間の立体障害等のために達成しうるグラフト密度の最大値と考えられる。この敷居値以下では、開始効率 $\sigma/\sigma_i = 1$ すなわちATRP重合系の特徴である高い開始効率が達成されと考えられる。このように、グラフト密度に敷居値が存在するものの、照射量によりグラフト密度を制御することができる。

＜高密度高分子ブラシ層の構造と物性＞高分子の一端が固体表面に固定化されたグラフト鎖は、そのグラフト密度が高くなると隣接グラフト鎖間の相互作用(立体反発)により基板表面に対して垂直方向に引き延ばされたコンホメーションを取り、いわゆる高分子ブラシ層を形成する。その延伸の程度はグラフト密度に強く依存し、

ブラシ表面の物性に大きく影響する。前述のように、リビングラジカル表面グラフト重合により調製された高分子グラフト(ブラシ)表面は従来にない高いグラフト密度を有しているため、表面設計の観点からその構造と物性を明らかにすることは重要である。原子間力顕微鏡(AFM)による液中フォース測定(図4)によれば、この高密度高分子ブラシの構造ならびに表面間相互作用が特徴的なものであることがわかる。

【0017】図5は、トルエン(良溶媒)中、カンチレバー先端に固定化したシリカ粒子(直径 $10 \mu\text{m}$ により、PMMAブラシ層を圧縮した時のフォースカーブ(表面間力の距離依存性)の一例を示したものである。膨潤したPMMAグラフト鎖の立体反発によるフォース(反発力)が観測され、圧縮に伴い急激に増大している。ここで、 L_e は立体斥力の観測されはじめる距離であり、ブラシ層の平衡膨潤膜厚に相当する。立体斥力は、ブラシ層の乾燥膜厚(L_d)比して遙かに大きな距離(D_o)で急激に立ち上がっており、用いたカンチレバーではこれ以上圧縮することができない。通常、AFMによるフォース測定で得られる距離は、基板表面からの距離(D)ではなく、試料をそれ以上圧縮できない膜厚、すなわち、 D_o からの相対的な距離であり、これがAFMによるフォース測定の最大の欠点であった。これに対し、発明者は、高分子ブラシ層のみをスクラッチし、その境界領域のAFMイメージを観察することにより D_o を実測し、 D を正確に見積もることに成功している。

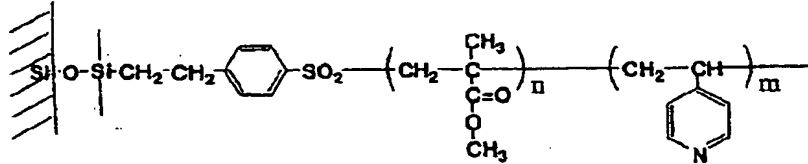
【0018】平衡膨潤膜厚 L_e は、 M_n および σ の増大につれて大きくなる。図6は、トルエン中で膨潤したPMMAブラシの L_e と重量平均の伸びきり(all-trans コンホメーション)鎖長(L_{ew})との比をグラフト密度に対して両対数プロットしたものである。従来検討されてきた“semidilute”高分子ブラシの結果を中抜き記号で合わせて示している。高分子鎖の種類(鎖の断面面積)の異なる高分子ブラシの結果を比較するために、グラフト密度はモノマー単位の断面面積当りに換算した無次元化値 σ^* を用いているが、この発明の高分子ブラシのグラフト密度(図中、●および黒四角)が従来のものに比べていかに高い領域をカバーしているかがわかる。最もグラフト密度の高い資料では、 L_e は伸びきり鎖長の約90%にも達することが判明した。また、図6に示すように、高分子の種類、鎖長、グラフト密度の異なる高分子ブラシの結果が1本の曲線(マスターカーブ)を描いていること特筆に値する。

【0019】高密度高分子ブラシの特徴が圧縮に対する強い反発(抵抗)力であることがわかる。これは、 D_o/L_e 比(平衡膨潤時に比べてブラシ層をどの程度まで圧縮できるかの指標)により評価することができる。図7に示すように、 M_n および σ の増大につれて D_o/L_e 比は大きくなり、ブラシ層がより圧縮されにくくなる

ことがわかる。 M_n および σ の大きな資料では、膨潤膜厚の20~30%、 L_d の約3倍にしか圧縮できない。この大きな立体反発力は、コロイド粒子表面にグラフトした場合には高い分散安定性を付与できるものと期待されるのである。

【0020】この出願の発明においては、たとえば以上例示したような、特徴のあるグラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層が利用されることになる。この場合、以上の例示に何ら限定されることはない。表面開始リビング重合によるグラフト重合が可能とされる開始剤や、グラフトポリマーを構成するモノマーが適宜に選択されることになる。基体についても同様である。たとえばモノマーはMMAに限られることなく、同様に不飽和ビニル系モノマーとしての、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル等の各種のものが選択されてよい。

【0021】そして、この出願の第1の発明においては、三次元（膜厚方向）の機能高度化を実現するものとして、上記のグラフトポリマー層を構成するグラフトポ



poly(MMA-*b*-4VP)

【0025】この反応のブロック共重合反応は、たとえば、フリーのPMMA-Clの共存下に、PMMAブラシ体と、次の条件で、たとえば0℃、0.5時間の反応

CuCl (6.4 mM), Ligand (6.4 mM), 4VP
(2.3 M), PMMA-Cl (3.2 mM), DMF

Ligand



【0027】グラフト層の紫外可視吸収スペクトル測定ならびにフリーポリマーのGPC解析の結果を、図8および図9に示した。前駆体PMMAブラシ ($M_n = 57000$) の末端にP4VPブロック ($M_n = 3000$) が高いブロック効率で導入された高密度ブロック共重合体ブラシが形成されていることが判明した。AFMフォース測定および接触角測定により、それぞれ良溶媒中および乾燥時の表面特性を評価した結果、P4VPブロックの長さがPMMAブロックに比べて極めて短いにも関わらず、期待されたようにグラフト層表面はP4VPブロックで効果的に覆われていることが確認された。

【0028】また、このPMMP-P4VPの多層構造については、グラフト密度が0.1 chains/nm² 以上において実現可能であって、0.1未満では困難であることが確認されている。図8および図9のものは、グラフト密度0.7のものである。

リマー鎖に対して、別種の、つまりこのポリマー鎖を形成するモノマーとは別種のモノマー、もしくはそのオリゴマーをブロック共重合させ、膜厚方向に、化学組成を多層構造化することを特徴としている。

【0022】上記のとりのグラフトポリマー層においては、極めて高密度でのグラフトが可能とされていることから、ブロック共重合により形成されるブラシでは、末端ブロックがブラシ層表面近傍に偏在し、長さの短いブロックでも効果的にブラシ層表面の性能を変えることが可能となる。

【0023】このブロック共重合による化学組成の多層構造化は、たとえば、開始剤1を固定化したシリコン基板を用いて、MMA、そしてこれに続いて4-vinyl pyridine (4VP) の逐次ATRP重合を行った場合に得られる構造を化学式で例示すると次のとおりである。

【0024】

【化3】

で実施することができる。

【0026】

【表1】

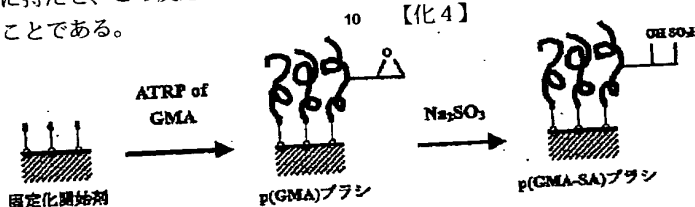
【0029】ブロック共重合による化学組成の構造多層化において、ブロック化のためのモノマーが4VPに限られないことは言うまでもない。たとえば、各種のビニル系モノマーとしてのスチレン、アクリロニトリル等のラジカル重合性の任意のモノマーであってよい。また、PMMAブラシと4VPとのブロック共重合による化学組成の2層構造だけでなく、4VPに対して別種のモノマーをさらにブロック共重合させることで、化学組成が3層以上のものが実現されることになる。

【0030】そして、この出願の第2の発明のように、組成を順次変化させながら、ランダム共重合を行うことによって、膜厚方向に化学組成の傾斜構造を導入することも可能となる。たとえば、MMAとSt（スチレン）、St（スチレン）とAN（アクリロニトリル）等の組み合わせとすることである。

【0031】また、この出願においては、ナノ構造機能

体として、第5の発明のように、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖が、その側鎖の反応性基の改変または化学修飾により機能団導入されているものも提供する。

【0032】発明者らは、すでに、側鎖に糖鎖を有するMMA誘導体モノマーを用いてグラフトポリマー層を形成することを可能としているが、このような糖鎖に限定されることなしに、たとえばエポキシ基等の反応性の側鎖をグラフトポリマー鎖に持たせ、この反応性側鎖基に種々の機能団を導入することである。



【0035】図10にスルホン化前(a)と後(b)として示した赤外吸収スペクトル測定の結果、エポキシ基が消失しナトリウム塩型スルホン酸基が生成したこと、並びに、スルホン化反応の過程でグラフト鎖の脱離や分解などの副反応はほとんど起こっていないことが確認される。このような構造の規制された高分子電解質ブラシは、たとえば図11のAFMフォース測定の結果が示すように、コロイド分散系の安定化のみならず、細胞表面での相互作用やドラッグデリバリー等のモデル系として注目される。

【0036】図11においては、 $\text{pH}=5.9$ の NaCl 水溶液中で測定した $\text{p}(3\text{MA-SA})$ ブラシの前進モードのフォースカーブを示している。測定条件下では、 $\text{p}(\text{GMA-SA})$ ブラシ層はスルホン酸基の解離によって負に帯電しており、またシリカ粒子の表面にも負に帯電しているため、遠距離から静電反発による強い斥力が観測されている。斥力が観測される距離は NaCl 濃度の増加に伴って減少した。これは、塩濃度の増大によって静電的相互作用がより効果的に遮蔽されるためと考えられる。

【0037】さらにこの出願においては、第3ないし第4、並びに第6ないし第7の発明のように、パターンニングによる膜面方向の構造が制御されたナノ構造機能体が提供される。

【0038】すなわち、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層において、これを構成するグラフトポリマー鎖の重合開始部が、膜面方向で所定のパターンで不活性化されていることを特徴とするナノ構造機能体であり、不活性化されるグラフトポリマー鎖は、あらかじめ膜厚方向で異なるグラフト密度となるような膜面方向パターンを有していることを特徴とするナノ構造機能体である。

【0039】さらには、基体表面に配設された分子の重合開始部が、膜面方向で所定パターンで不活性化された

【0033】たとえば、GMA：ゲルシジルメタクリレートグラフト重合した表面は、側鎖エポキシ基の高い反応性を利用して、種々の機能団の導入が可能である。たとえば、GMAグラフト化基板を亜硫酸ナトリウム/イソプロピルアルコール/水(10/15/75 by weight)溶液中に浸漬しスルホン化反応を施し、高分子電解質ブラシを構築することができる。反応を模式的に示すと次のとおりである。

【0034】

【化4】

後に、不活性化されていない重合開始部がグラフト重合されてグラフトポリマー層が所定のパターンで配設されていることを特徴とするナノ構造機能体であり、グラフト重合は、膜厚方向で異なるグラフト密度となるように膜面方向パターンとして制御されていることを特徴とするナノ構造機能体である。

【0040】たとえば基体表面に固定した重合開始基へのパターンニング(露光による開始基の不活性化)とグラフト重合(現象)により、高分子超薄膜の微細画像の構築が可能である。開始剤単分子膜に対して光照射(超薄膜への露光)を行うためパターンの高解像度化が期待される。パターンニング技術として、光照射のみならず、イオンビームや電子ビーム照射、走査型プローブ顕微鏡の利用によりナノスケールオーダーの描像も可能である。

【0041】膜が均一であり、膜厚(数nm~数100nm)の制御が容易である。必要ならば、たとえば傾斜露光により、膜厚に傾斜構造を導入することも可能である。

【0042】図12および図13は、UV照射によるパターン化されたPMMAグラフト重合を示したものであって、図13は、グラフト重合後の光学顕微鏡写真である。フォトマスク(電顕用グリッド)が用いられた例である。

【0043】図14および図15は、電子ビーム描画による制御グラフト重合と、グラフト表面のAFM像を示したものである。

【0044】

【発明の効果】以上詳しく説明したように、この出願の発明によって、グラフト鎖の鎖長、鎖長分布、グラフト密度の制御に加え、表面パターンニング、ランダム・ブロック・組成傾斜型など種々の共重合系への拡張、機能性モノマーの(共)重合と後処理による機能団の導入などにより、より精密な表面設計が可能である。このような膜面方向、膜厚方向にわたる2次元・3次元構造をナノ

スケールで制御する技術は、それぞれに適した固定化開始剤の設計と固定化手法（光照射、プラズマ処理、薬品処理など種々の表面改質法）により種々の材料（金属、無機、有機の各種材料）へ適用可能であり、新しい表面設計手法として従来にはない高性能ナノ構造機能阻止などの新規機能性材料の開発に役立つ。

【図面の簡単な説明】

【図1】 グラフト量とフリーポリマーの M_n の関係を示した図である。

【図2】 グラフトポリマーとフリーポリマーの分子量と分子量分布を示した図である。

【図3】 UV照射時間と開始基の表面密度（ σ_i ）とグラフト密度（ σ ）との関係を示した図である。

【図4】 A FMによる液中フォース測定を示した概要図である。

【図5】 A FMフォースカーブの一例を示した図である。

【図6】 PMMAブラシの平衡膨潤膜厚と重量平均の伸びり鎖長との比をグラフト密度に対して両対数プロット

トして例示した図である。

【図7】 D_o/L_e を、 M_n および σ との関係として例示した図である。

【図8】 PMMA-P4VPの2層構造のUVスペクトルを例示した図である。

【図9】 PMMA-P4VPの2層構造化前後のGPCカーブを例示した図である。

【図10】 スルホン化前後のIRスペクトルを例示した図である。

【図11】 スルホン化後のAFMフォース測定の結果を例示した図である。

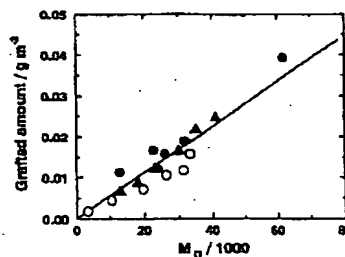
【図12】 UV照射と制御グラフト重合によるパターンニングを示した概要図である。

【図13】 図12の方法の結果を例示した光学顕微鏡写真である。

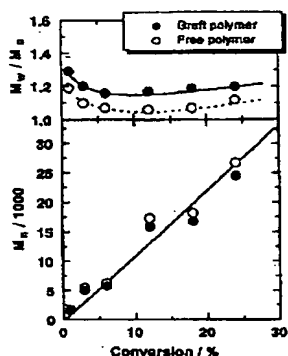
【図14】 電子ビーム描画と制御グラフト重合によるパターンニングを示した概要図である。

【図15】 図14の方法の結果を例示したAFM像である。

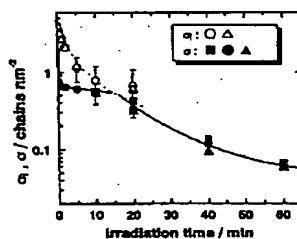
【図1】



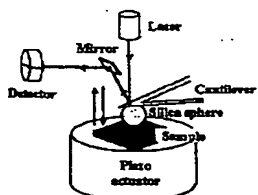
【図2】



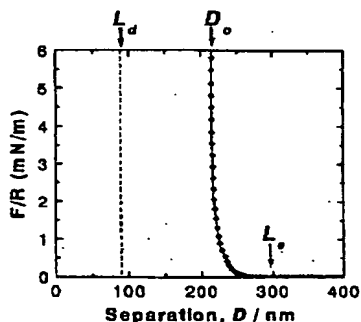
【図3】



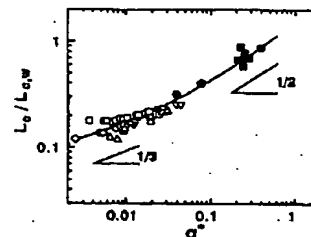
【図4】



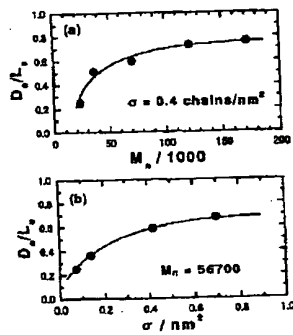
【図5】



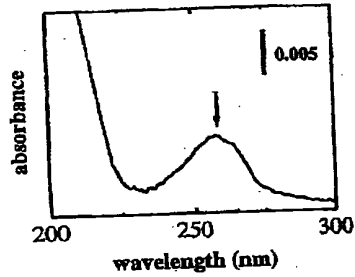
【図6】



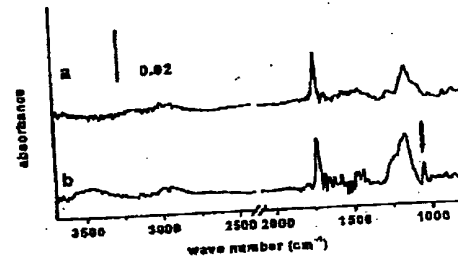
【図7】



【図8】

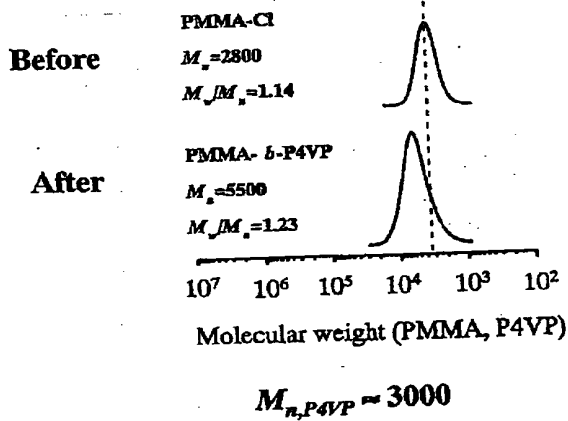

 $M_{n,P4VP} \approx 3000$

【図10】

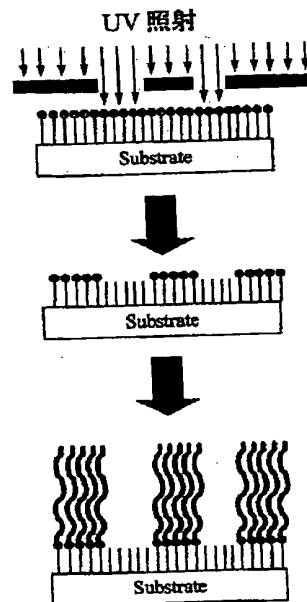


【図9】

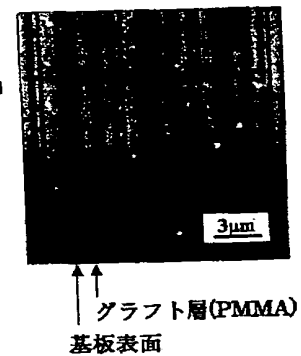
GPC curves (DMF eluent)



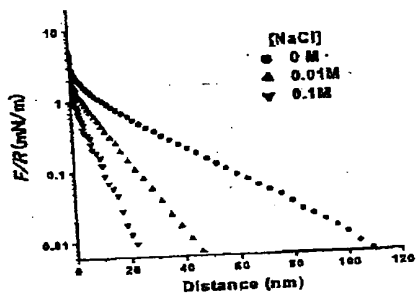
【図12】



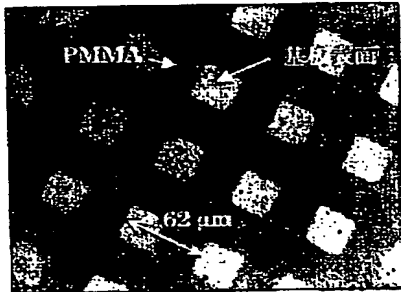
【図15】



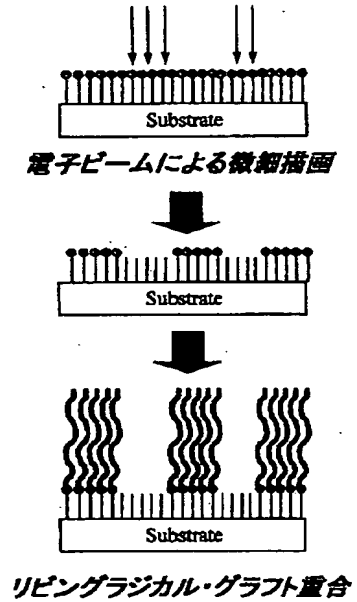
【図11】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J026 AA17 AA45 AC00 AC15 BA05
 BA27 BA31 BA40 CA07 CA09
 DA05 DA20 DB40 EA08 FA05
 FA08 GA01 GA02 HA11 HA35
 HA39 HA42 HB17 HB35 HB39
 HB42 HE01

THIS PAGE BLANK (USPTO)